Beiträge

zur

Kenntniss ungesättigter Säuren.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

Mathematischen und Naturwissenschaftlichen Facultät

der

KAISER WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

FR. ENGELHORN

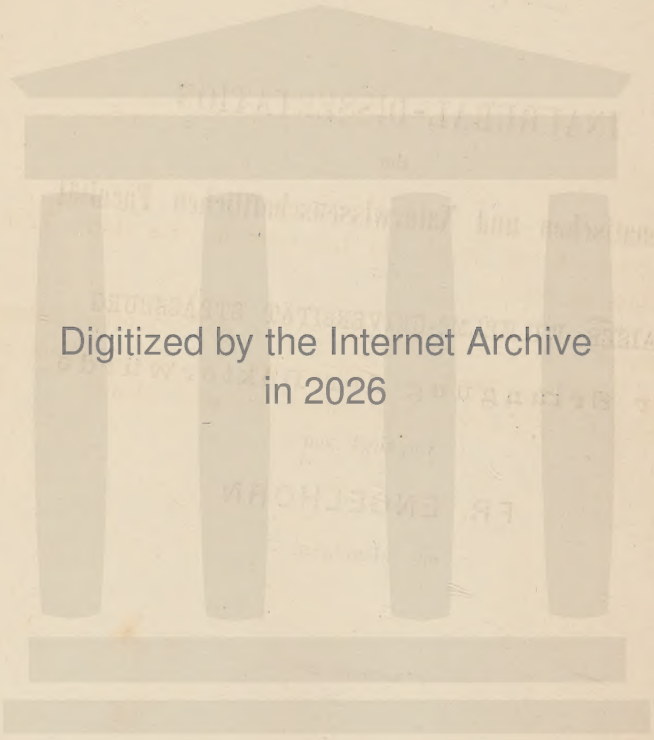
aus Mannheim.

STRASSBURG

Universitäts-Buchdruckerei von Johann Heinrich Eduard Heitz

Schlauchgasse, 5.

1879.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547015_0041

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Fittig ausgeführt.

Ich ergreife diese Gelegenheit, meinem Hochverehrten Lehrer für den Rath und Beistand, den er mir bei dieser Arbeit zu Theil werden liess, meinen besten Dank auszusprechen.

Die der Acrylsäurereihe zugehörigen Glieder sind nach der allgemeinen Formel $C^n H^{2n-2} O^2$ zusammengesetzt.

Um zu diesen Säuren zu gelangen, benutzten Frankland und Duppa[1] die Säuren der Milchsäurereihe als Ausgangsmaterial, indem sie hiervon ein Molecül Wasser abspalteten; so erhielten sie aus dem Aether der Oxyvaleriansäure die Methylcrotonsäure, aus dem Diäthoxalsäureäthyläther die Aethylcrotonsäure und auf dieselbe Weise aus Dimethoxalsäureäthyläther die Methacrylsäure.

Die Methylcrotonsäure, welche identisch mit der Tiglinsäure ist, kann auch aus dem Römisch-Kamillenöl dargestellt werden.

Ebenso besitzen wir für die Methacrylsäure eine zweite Art der Darstellung, welche wohl in neuerer Zeit allgemeiner angewandt wird.

Dieses zweite Verfahren rührt von Fittig her; folgende Beobachtungen liegen ihm zu Grunde.

[1] Annalen 136, 14.

Bei seinen Untersuchungen über organische Säuren machte Kekulé[1] die interessante Beobachtung, dass die Bromadditionsprodukte verschiedener zweibasicher Säuren beim Kochen ihrer Salzlösungen unter Abspaltung von Kohlensäure und Bromwasserstoff in gebromte einbasische Säuren übergehen; so wies er nach, dass das Bromadditionsprodukt der Citraconsäure, die Citrabibrombrenzweinsäure, sowie die Mesabibrombrenzweinsäure, in Monobromcrotonsäure übergeführt werden können; die Itabibrombrenzweinsäure[2] spaltet dagegen nur Bromwasserstoff ab und bildet Aconsäure.

Um die Isomerien der Citraconsäure, Itaconsäure und Mesaconsäure, die Verschiedenheit ihrer Bromadditionsprodukte, während sie doch mit Wasserstoff dieselbe Säure liefern, zu erklären, bediente sich Kekulé[3] am Ende seiner Arbeit der Annahme, dass organische Verbindungen mit freien, ungesättigten Valenzen existiren könnten, d. h. dass in solchen Verbindungen Lücken anzunehmen wären; diese Annahme wurde später wieder allgemein verlassen, bis Fittig, in seinen Untersuchungen über Fumarsäure[4] und Maleïnsäure, sowie über Citraconsäure, Itaconsäure und Mesaconsäure, zu derselben zurückkehrte; die auf diese Ansicht hin von Fittig aufgestellten Formeln entsprechen vollständig dem Verhalten der betreffenden Säuren.

Swarts[5] untersuchte nach Kekulé die Zersetzungen der Bromwasserstoffadditionsprodukte der ungesättigten

[1] Annalen Suppltbd. II, 98 u. 103.
[2] Annalen Suppltbd. I, 347.
[3] Annalen Suppltbd. II, 115.
[4] Annalen 188, 100.
[5] Bullet. de l'acad. Belg. [2], 18, Nr. 11, 21, Nr. 6.

Säuren, erhielt jedoch kein genügendes Resultat; er zog aber, als Analogon zu der Kekulé'schen Untersuchung, den Schluss, dass die so aus der Citraconsäure entstehende Säure eine nicht gebromte Crotonsäure sei.

Fittig und Prehn [1] stellten dann diese Crotonsäure dar und wiesen ihre Identität mit der Methacrylsäure nach, welche Frankland und Duppa aus Oxyisobuttersäure erhalten, aber nur unvollständig untersucht und ungenau beschrieben hatten.

Frankland und Duppa schlossen nach der Darstellung der Methacrylsäure aus dem Oxyisobuttersäureäther auf die Formel:

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ C - COOH \\ \| \\ CH^2 \end{array}$$

Es können hier aber eben so gut freie Valenzen angenommen werden; ja die so leicht vor sich gehende Wasserstoffanlagerung an Methacrylsäure zu Isobuttersäure gibt einige Berechtigung zu einer solchen Annahme.

Aus der Bildungsweise der Methacrylsäure [2] nach der von Fittig angegebenen Methode kann man auf die Formel schliessen:

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH - COOH \\ | \\ CH = \end{array}$$

Die folgende Untersuchung wurde unternommen, um einen weitern Aufschluss über die Constitution der Methacrylsäure zu erhalten.

[1] Annalen 188, 42.
[2] Annalen 188, 103.

Fittig und Prehn [1] hatten beobachtet, dass bei der Destillation der Methacrylsäure ein kleiner Theil derselben in eine amorphe, feste, weisse Substanz übergeht, welche im Destillationsgefässe zurückbleibt.

Prehn stellt in seiner Inaugural-Dissertation (Tübingen 1875) die Vermuthung auf, es möge dieser Körper durch Polymerisirung entstanden sein; eine Anhydridbildung war auch nicht ausgeschlossen.

Die Bildung und Eigenschaften dieses Körpers näher zu studiren, machte ich mir zur Aufgabe.

Darstellung der Methacrylsäure aus Citraconsäureanhydrid.

Die Methacrylsäure wurde nach der Fittig'schen Methode dargestellt.

Die von 210° bis 215° übergehenden Portionen des rohen Citraconsäureanhydrids wurden dazu benutzt.

Das durch Zusammenbringen mit concentrirter Bromwasserstoffsäurelösung entstehende Additionsprodukt wurde durch Kochen mit kohlensaurem Natrium zersetzt; die durch Schwefelsäure abgeschiedene freie Säure wurde mit Wasserdämpfen destillirt und dann in ihr Kalksalz umgewandelt.

Bei der Darstellung des Kalksalzes erhielt ich anfangs keine Krystallisation, welche dem von Prehn [2] beschriebenen Kalksalze der Methacrylsäure entsprochen hätte.

Es schied sich bei dem Abdampfen eine amorphe Masse aus, welche in kaltem Wasser leichter löslich war, als in heissem.

[1] Annalen 188, 47 u. 55.

[2] Annalen 188, 48.

Da ich glaubte, dass dieser Körper von einer Verunreinigung des angewandten Citraconsäureanhydrids herrührte, so achtete ich bei einer zweiten Darstellung besonders auf die Befreiung des Bromwasserstoffadditionsproduktes von der Mutterlauge; trotzdem erhielt ich bei der Darstellung des Kalksalzes immer wieder diese Abscheidung.

Die von dem amorphen Pulver abfiltrirte Lösung dampfte ich nun in einer Porzellanschale ein und erhielt auf diese Weise das Kalksalz, wie es Prehn beschrieben hat.

Wahrscheinlich hatte es sich bei der obigen Darstellung durch Ueberhitzen im Becherglase in die polymere Modification umgewandelt.

Das reine Kalksalz wurde mit Salzsäure versetzt, und die abgeschiedene Säure der Destillation unterworfen.

Es bildete sich hier bei der Destillation ebenfalls die weisse, schleimige Masse, welche die Ausbeute sehr verringerte.

Die bei 160° destillirte Methacrylsäure wurde alsdann in eine Röhre eingeschlossen und im Paraffinbade erhitzt.

Bei 130° fing die Säure plötzlich an, sich zu trüben, und schon bei dieser Temperatur wurde sie nach und nach ganz fest und undurchsichtig[1].

[1] Wie leicht übrigens die Polymerisation der Säure vor sich geht, zeigt die ziemlich rasch erfolgende Polymerisirung derselben beim Stehen mit Salzsäure; nach kurzer Zeit verwandelt sich die ganze Masse in das polymere Produkt.

Auch die ganz reine Säure geht beim Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in die feste Masse über; ein Präparat, welches ein Jahr lang in der hiesigen Sammlung steht, ist fast vollständig umgewandelt.

Ich erhitzte hierauf noch eine halbe Stunde auf den Siedepunkt der Säure, damit alles sich in die feste Masse verwandle.

Nach dem Erkalten wurde die Röhre geöffnet, dabei war kein Druck zu bemerken; Kohlensäure hatte sich somit nicht gebildet; eben so wenig sah man irgend welche Wasserabspaltung.

Die Masse selbst war schneeweiss, sehr hart und hatte porcellanartiges Aussehen; die Röhre musste zerschlagen und die einzelnen Stücke mechanisch von dem Glase getrennt werden.

Durch ihre salzbildende Eigenschaft wurde die erhaltene Masse als Säure charakterisirt.

Sie ist in allen Lösungsmitteln unlöslich; in kaltem Wasser quillt sie nach und nach auf, wie Stärke, und scheint sich in der Zeit von mehreren Tagen zu lösen; die Lösung ist dickflüssig und vollständig wasserhell. Es ist dieses aber keine eigentliche Lösung der Säure, denn bei dem Filtriren durch den Platinconus bleibt sie als aufgequollene, klare, durchsichtige Masse zurück.

Erwärmt man diese in Wasser aufgequollene Masse, so scheidet sich die Säure als ein weisser, undurchsichtiger, dehnbarer Körper aus.

Dieses Verhalten der Säure wurde zu ihrer Reindarstellung benutzt.

In Ammoniak löst sich die Säure bei gehörigem Umschütteln ziemlich rasch auf und kann daraus durch Erwärmen mit Salzsäure als ein flockiger, weisser Niederschlag wieder abgeschieden werden, welcher bei dem Erkalten sich zusammenballt und klebrig zähe wird. Auf diese Weise konnte die Säure

nicht ganz frei von Salzsäure erhalten werden, wesshalb dieser Weg zum Reinigen der Säure aufgegeben werden musste.

Dagegen wurde vollständig reine Säure dadurch erhalten, dass die Säure nach und nach in kaltem Wasser zum Aufquellen gebracht wurde und so von dem etwa noch beigemengten Glaspulver durch Abgiessen befreit werden konnte; die aufgequollene Säure wurde dann durch Erwärmen wieder abgeschieden.

Die so erhaltene Säure, welche vollständig gallertartiges Aussehen hatte, wurde im Vacuum über Schwefelsäure gestellt, um das eingeschlossene Wasser zu beseitigen.

Je mehr das Wasser verdunstete, desto durchsichtiger wurde die Masse; nach und nach wurde sie fest, spröde und nahm ein dem Schellack ähnliches Aussehen an.

Nachdem das Wasser verdunstet war, wurde die feste Masse in einer Reibschale gepulvert und dann getrocknet zur Analyse verwandt. Das Trocknen der Säure geschah bei 130° bis 140°, nachdem eine Verbrennung ergeben hatte, dass Trocknen bei 100° zur vollständigen Entfernung des anhaftenden Wassers nicht genügte.

Das Resultat der Analyse war folgendes :

Angewandte Substanz	= 0,3123 gr.
Bei 130-140° getrock.	= 0,2683 gr.
0,2683 gr. Substanz ergaben	= 0,5471 gr. CO^2
	= 0,1492 gr. C und
0,1654 gr. Wasser	= 0,01838 gr. H.

Berechnet für: $(C^4 H^6 O^2)$:		Gefunden.
C =	55,81 %	55,6 %
H =	6,97 %	6,85 %
O =	37,22 %	
	100,00	

Wassergehalt der Exsiccatortrockenen Masse = 14,089 %.

Dieser Wassergehalt würde nur für die Formel $5\ (C^4 H^6 O^2) + 4\ H^2O$ stimmen, welche 14,3 % verlangt.

Die Elementaranalyse liefert den Beweis, dass die erhaltene Säure ein Polymerisationsprodukt der Methacrylsäure ist, also beim Erhitzen auf 160° weder eine Kohlensäure-, noch eine Wasserabspaltung stattgefunden hat.

Verhalten der Säure bei der Destillation mit Wasserdämpfen.

Die in Wasser nach und nach aufgequollene Säure wurde mit mehr Wasser zusammengebracht und der Destillation unterworfen. Das Destillat war von einer kleinen Menge beigemischter, unveränderter Methacrylsäure schwach sauer.

Der Rückstand der Destillation wurde auf ein kleines Volumen eingedampft und in das Vacuum gebracht.

Die polymere Säure wurde vollständig zurückerhalten und zeigte dieselben Eigenschaften, wie oben erwähnt.

Durch Erhitzen mit Wasser wird die Säure demnach nicht verändert.

Die Säure für sich erhitzt, zersetzt sich, ohne vorher zu schmelzen, zu einer braunen Masse, wobei in sehr minimaler Menge ein braunes Oel entsteht, welches zu untersuchen ich nicht für nothwendig hielt.

Barium- und Calciumsalz der Säure.

Zur Darstellung der beiden Salze wurde die Säure in Ammoniak gelöst; nachdem das überschüssige Ammoniak verdampft war, wurde mit Chlorbarium, resp. Chlorcalcium versetzt.

Das Bariumsalz fällt sofort weiss aus, als starke Trübung der Flüssigkeit. Beim Umrühren mit dem Glasstab ballt es sich zu einer zähen, gummiähnlichen Masse zusammen und wird beim Erwärmen in der Flüssigkeit ganz fest, beim Erkalten aber wieder weich.

Dies Verhalten des Bariumsalzes wurde zu seiner Reindarstellung benutzt.

Erst wurde das Salz gefällt, dann unter Erwärmen umgerührt, und darauf die überschüssige Chlorbariumlösung durch Auswaschen mit Wasser entfernt. Letzteres wurde so lange fortgesetzt, bis kein Chlor mehr nachweisbar war.

Das Bariumsalz ist amorph und in kaltem, feuchten Zustande äusserst dehnbar, wie Gummi; es besitzt förmlich elastische Eigenschaften.

Unter den Exsiccator gebracht, verliert es einen grossen Theil seines Wassergehaltes und wird nach und nach, wie es schien, krystallinisch.

Das Salz wurde fein gepulvert und der Analyse unterworfen. Bringt man das Pulver wieder mit Wasser zusammen, so nimmt es sofort wieder die oben beschriebenen Eigenschaften an.

Die Analysen des Bariumsalzes von verschiedenen Darstellungen ergaben:

Angew. getrock. Subst.	Getrock. bei:	Gef. Ba So^4.
I = 0,2183	100°	0,1416
II = 0,2744	150-160°	0,1844
III = 0,2789	180°	0,1875
IV = 0,2353	180°	0,1585
V = 0,2191	200°	0,1463

Procentgehalte:

I = 38,1. II = 39,5. III = 39,51.
IV = 39,56. V = 39,26.

Auf diese Analysen stimmt keine irgendwie annehmbare Formel. $(C^{20} H^{26} O^{10}) Ba^2$ würde 39,14 % verlangen.

Ein Salz nach der Formel = Ba $(C^4 H^5 O^2)^2$ würde 44,62 % verlangen.

Wie oben schon erwähnt, wurde das Calciumsalz auf dieselbe Weise dargestellt, wie das Bariumsalz. Es besitzt auch dieselben Eigenschaften und wurde ebenso gereinigt bis keine Reaktion auf Chlor mehr eintrat.

Die Analysen ergaben:

I. 0,3291 angew. Subst. bei 200° getr. = 0,2523 gr.
Ca So^4 = 0,1572 = 18,32 % Ca.

II. 0,1832 angew. Subst. bei 200° getr. = 0,1170.
Ca So^4 = 0,0726 = 18,24 % Ca.

III. Analyse mit frisch bereiteter Substanz:
0,305 = angew. Subst., getr. bei 200° = 0,2571.
0,1582 = gef. Ca So^4 = 18,08 % Ca.
Ca $(C^4 H^5 O^2)^2$ verlangt = 19,04 % Ca.

Die Zusammenstellung der Analysen von beiden Salzen ergibt einander nicht entsprechende Resultate.

Bariumsalz:

Gefunden.		Berechnet für:	
		A	B
38,1 %	bei 100°		
39,5 %	» 150-160°	44,62	39,14
39,51 %	» 180°		
39,56 %	» 180°		
39,26 %	» 200°		

A = neutrales Salz = $(C^4 H^5 O^2)^2$ Ba.

B = saures Salz von der Zusammensetzung: $(C^{20} H^{26} O^{10})$ Ba^2.

Calciumsalz:

Gefunden.		Berechnet für:			
		A	B	C	D
18,32 %	bei 200°	19,04;	15,81;	17,54;	18,26.
18,24 %					
18,08 %					

A = $(C^4 H^5 O^2)^2$ Ca.

B = $(C^{20} H^{26} O^{10})$ Ca^2.

C = $(C^4 H^5 O^2)^2$ Ca + $H^2 O$.

D = $(C^4 H^5 O^2)^2$ Ca + 1/2 $H^2 O$.

Wie aus diesen Berechnungen und Zusammenstellungen leicht zu ersehen ist, kann man höchstens aus dem Bariumsalze einen Schluss ziehen[1]; der für das Calciumsalz gefundene Procentgehalt würde nur für Formel D stimmen, die aber an Wahrscheinlichkeit verliert, da das Salz bei 200° getrocknet wurde.

Um nun die Bildung von sauren Salzen oder eines Gemisches von sauren und neutralen Salzen zu vermeiden, wurden folgende zwei Versuche mit kohlensaurem Natrium und kohlensaurem Kalium gemacht.

[1] Merkwürdiger Weise stimmt auch der gefundene Wassergehalt der Säure auf die dem Bariumsalze zukommende Formel.

Darstellung der neutralen Natrium- und Kaliumsalze.

Ein Gramm Substanz, bei 130-140° getrocknet, wurde mit 0,616 gr. geglühtem kohlensauren Natrium (berechnet für neutrales Salz) in Wasser gelöst und durch langsames Verdunsten eine Krystallisation zu erreichen gesucht.

Trotz aller Bemühungen trat selbst nach achtwöchentlichem Stehen keine Krystallisation ein; eine amorphe, gummiartige, zähe Masse blieb zurück.

Der Versuch, ein krystallinisches Kaliumsalz herzustellen, lieferte ein gleiches Resultat.

Zu einem Gramm Substanz (bei 130-140° getrocknet) wurden 0,82 Gramm kohlensaures Kalium gegeben und das Salz in Wasser gelöst; auch hier blieb die Krystallisation aus, und eine dem Natriumsalze ähnliche Masse blieb zurück.

In Alcohol waren beide Salze unlöslich.

Da auch so keine krystallisirten Salze zu bekommen waren, gab ich es auf, weitere Salze der Säure darzustellen und suchte die Constitution der Säure durch ihr Verhalten gegen andere Reagentien, wie Schwefelsäure, Salpetersäure etc., zu ermitteln.

Um das Verhalten der Säure gegen Schwefelsäure zu prüfen, wurde eine kleine Menge derselben zu concentrirter Schwefelsäure gegeben.

Die Säure blieb sowohl in der Kälte, als auch beim Erwärmen, vollständig unverändert.

Ebenso verhielt sie sich bei zwei anderen Versuchen gegen Salpetersäure, ja auch gegen Salpetersäure und Schwefelsäure zusammen.

Es blieben hiermit nur noch zwei Wege offen, die Constitution der Säure zu bestimmen: die Oxydation, und die Kalischmelze.

Auf diese Weise hoffte ich die Säure in zwei Säuren zu spalten, um dann allenfalls einen Rückschuss auf ihre Constitution machen zu können.

Zuerst wurde die Oxydation mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure versucht. Die Substanz selbst wurde der Mischung in festem Zustande zugegeben.

3 gr. chroms. Kalium 4 1/2 gr. Schwefelsäure	auf 1/2 gr. Substanz.

Nach vollständiger Reduktion der Chromsäure wurde die weitere Verarbeitung vorgenommen.

Die gereinigte feste Masse zeigte genau das Verhalten der angewandten polymeren Säure; eine andere Säure konnte nicht nachgewiesen werden. Die Oxydationsmischung scheint somit grösstentheils zur Kohlensäurebildung verbraucht worden zu sein.

Es wurde nun auch eine Oxydation mit übermangansaurem Kalium vorgenommen, um bei der Chromsäureoxydation allenfalls zu weit oxydirte intermediäre Säuren zu erhalten.

Uebermangansaures Kalium wurde zu in kohlensaurem Ammonium gelöster Substanz gegeben.

Die Oxydation verlief wie die mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure; der grösste Theil der angewandten Säure wurde unverändert zurückerhalten; die Bildung von intermediären Säuren hatte nicht stattgefunden.

Es blieb nun nur noch übrig, eine Kalischmelze mit der Säure vorzunehmen.

Zu diesem Zwecke wurde eine abgewogene Menge polymerer Säure in die entsprechende Menge geschmolzenen Kalis nach und nach eingetragen.

Sofort schied sich das Kaliumsalz in dicken, weissen Klumpen ab und zersetzte sich unter sehr langsamer Gasentwicklung. Nach dem Erkalten der Schmelze wurde die Masse in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure zersetzt; unzersetzte Säure schied sich in geringer Menge ab.

Bei der Destillation mit Wasser ging keine flüchtige Säure über und als der Destillationsrückstand mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung destillirt wurde, blieb kein Rückstand.

Ein zweiter Versuch verlief wie der erste.

Die fast vollständige Unangreifbarkeit dieser polymeren Säure, welche sie allen Reagentien gegenüber bewies, macht die Erforschung ihrer Constitution gänzlich unmöglich.

Wie ich oben erwähnt habe, wurde diese Säure der Untersuchung unterzogen, um zu entscheiden, ob man in ihr ein polymeres Produkt der Methacrylsäure vor sich habe, oder etwa ein Anhydrid.

Die Elementaranalyse beweist, dass sie als ein polymeres Produkt der Methacrylsäure aufzufassen ist.

Die leichte Polymerisation der Methacrylsäure, welche schon beim Stehen der Säure für sich allein vor sich geht, gibt wohl die Berechtigung, bei der Methacrylsäure freie ungesättigte Valenzen anzunehmen.

Eine weitere Unterstützung dieser Annahme wird nun durch folgende Thatsachen gegeben.

Fittig und Paul[1] erwähnten am Schlusse ihrer Arbeit über Methacrylsäure, dieselbe scheine sich mit Bromwasserstoff zu vereinigen; das erhaltene Oel sei im Exsiccator zu einer amorphen, firnissartigen, durchsichtigen Masse erstarrt und sei wahrscheinlich ein durch Polymerisirung und Anlagerung von Bromwasserstoff gebildetes Produkt.

Ich hoffte nun, durch direkte Anlagerung von Bromwasserstoff an die polymere Säure, dieses Anlagerungsprodukt zu erhalten.

Polymere Säure wurde mit der entsprechenden Menge Bromwasserstofflösung in einem Stöpselcylinder zusammengebracht und längere Zeit damit umgeschüttelt; dabei blieb sie aber vollständig unverändert.

Ich wiederholte nun den Versuch von Fittig und Paul, um auf diese Weise das Polymerisationsprodukt, vielleicht auch bei angemessener Behandlung, das Bromwasserstoffanlagerungsprodukt der Methacrylsäure ohne Polymerisation zu erhalten und dann dessen Identität mit der gewöhnlichen Bromisobuttersäure festzustellen.

Bromwasserstoff wurde zuerst nach der von Fittig und Paul[2] angegebenen Weise mit Methacrylsäure bei 0° zusammengebracht.

Nach längerm Stehen bei 0° schied sich ein Oel ab, nebenbei aber auch eine amorphe, feste Masse, ebenso wie es Paul[3] bemerkt hatte.

Das mit einer Pipette abgehobenen Oel konnte weder unter dem Exsiccator noch im Vacuum zum Kry-

[1] Annalen 188, 59. — Berichte der deutsch. chem. Ges. 9, 122.

[2] Berichte der deutsch. chem. Ges. 9, 122.

[3] Paul, Inaugural-Dissert Tübingen 1876.

stallisiren gebracht werden, selbst nicht als Krystalle von Bromisobuttersäure zugebracht wurden.

Wiederholte Versuche, welche mit ganz reiner Säure gemacht wurden, lehrten immer dasselbe; hierbei wurde jedesmal das dreifache Volumen Bromwasserstoff zugegeben; jedesmal hatte sich auch die polymere Masse gebildet.

Zufälligerweise brachte ich einmal Methacrylsäure mit mehr, als dem dreifachen, etwa dem fünffachen Volumen Bromwasserstofflösung zusammen.

Da sich nach dreiwöchentlichem Stehen bei 0° kein Oel ausgeschieden hatte, wurde das Ganze gewöhnlicher Temperatur ausgesetzt.

Auch bei dieser Temperatur schied sich kein Oel ab; die oben erwähnten amorphen Massen traten diesmal nicht auf.

Nachdem das Gemisch so mehrere Wochen gestanden hatte, wurde angenommen, dass die Methacrylsäure sich mit Bromwasserstoff vollständig vereinigt hätte, und man allenfalls das Additionsprodukt durch ein Lösungsmittel der Bromwasserstofflösung entziehen könne.

Zuerst wurde mit Wasser verdünnt, und dann mit Schwefelkohlenstoff die gebildete, gebromte Säure ausgeschüttelt; beim Verdünnen mit Wasser trübte sich die Flüssigkeit, und ein wenig Oel schied sich am Boden ab, ging aber dann auch in den Schwefelkohlenstoff.

Nachdem der Schwefelkohlenstoff abdestillirt war, blieb als Rückstand ein gelbes Oel, welches, um den Rest von Schwefelkohlenstoff zu entfernen, gelinde erwärmt und dann lange an der Luft der freiwilligen Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs überlassen wurde.

Auch hier trat selbst nach langem Stehen keine Krystallisation ein, auch nicht nach Zugabe von Krystallen der gewöhnlichen Bromisobuttersäure.

Analysen des Oeles ergaben einen anderthalb Prozent zu geringen Bromgehalt; das Oel war wahrscheinlich noch mit etwas Schwefelkohlenstoff verunreinigt; um diesen zu entfernen, wurde es in das Vacuum gebracht; nach einigen Tagen erstarrte plötzlich das ganze Oel zu einer Krystallmasse. Die Krystalle wurden in der Kälte abgepresst und analysirt.

I. 0,2455 gr. Subst. ergaben 0,2754 gr. Bromsilber.
Gefunden = 47,65 % Brom.
Berechnet = 47,9 % für $C^4 H^7 Br O^2$.
II. 0,197 gr. Subst. ergaben 0,2213 gr. Bromsilber.
Gefunden = 47,7 % Brom.
Berechnet = 47,9 % »

Die Analysen beweisen die vollständige Reinheit der Substanz.

Eine Schmelzpunktbestimmung ergab nun aber nicht, wie erwartet wurde, den Schmelzpunkt der Bromisobuttersäure = 45°, sondern den Schmelzpunkt 22°.

Paul hatte sicher diesen Körper auch unter Händen; um den festen Theil, welcher sich gebildet hatte, in Lösung zu bringen, wandte er Schwefelkohlenstoff an; es blieb aber jener völlig unlöslich; nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffes blieb ihm eine schwer bewegliche Flüssigkeit zurück, welche erst in einer Kältemischung erstarrte, dann aber auch bei gewöhnlicher Temperatur fest blieb; eine Schmelzpunktbestimmung misslang ihm, da die Substanz schon beim Einfüllen in das Schmelzpunktsröhrchen schmolz.

Dieselbe Beobachtung machte ich auch; um die Substanz einzufüllen, benutzte ich die etwas kalte Witterung, vermied auch jede Berührung des Röhrchens mit der Hand.

Ich hatte es hier also mit einem andern Bromderivat der Isobuttersäure zu thun, als der gewöhnlichen Bromisobuttersäure; dass es ein Derivat der Isobuttersäure sein muss, ist unzweifelhaft, da die Methacrylsäure mit Wasserstoff im Entstehungszustande in Isobuttersäure übergeht.

Die Verschiedenheit dieser beiden Bromderivate kann nur dadurch erklärt werden, dass man das Bromatom der Bromwasserstoffaddition zu Methacrylsäure als in eine der Methylgruppen der Isobuttersäure eingetreten betrachtet.

Frankland und Duppa erhielten, wie schon erwähnt, die Methacrylsäure durch Zersetzung der Oxyisobuttersäure mit PCl^5.

Die Zersetzung nahmen sie auf folgende Weise an:

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > C(OH) - COOH - H^2O =$$

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^2 \end{matrix} \gtrless C - COOH;$$

das wäre $CH^2 = CH - COOH$ (Acrylsäure),

in welcher das Wasserstoffatom des mittleren Kohlenstoffatomes durch CH^3 ersetzt ist.

Nach der von diesen angegebenen Constitution musste die Bromwasserstoffaddition folgendermassen vor sich gehen:

$$CH^2 = C < \begin{matrix} CH^3 \\ COOH \end{matrix} + BrH = CH^2Br - CH < \begin{matrix} CH^3 \\ COOH \end{matrix}$$

Das Brom des Bromwasserstoffes würde also nicht, wie gewöhnlich, an das mit der COOHgruppe verbundene Kohlenstoffatom getreten sein.

Fittig[1] nahm die Formel:

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH - COOH \\ | \\ CH = \end{array}$$

als wahrscheinlich an, indem er glaubte, dass analog der Zersetzung der Bibrombrenzweinsäure, welche Brommethacrylsäure liefert, die Zersetzung der Brombrenzweinsäure folgendermassen vor sich gehe:

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH - COONa \\ | \\ CHBr - COONa \end{array} = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH - COONa \\ | \\ CH = \end{array} + CO^2 + NaBr.$$

Zu einer intramolecularen Verschiebung des Wasserstoffatomes liegt bei dieser Art der Darstellung weniger Anlass vor, als bei der Darstellung nach Frankland und Duppa.

Ist die Constitutionsformel der Methacrylsäure =

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH - COOH \\ | \\ CH = \end{array}$$

so muss die Bromwasserstoffadition eine Bromisobuttersäure ergeben, bei welcher ein Wasserstoffatom einer Methylgruppe durch Brom ersetzt ist[2], die also

[1] Annalen 188, 103.

[2] Eine weitere Entscheidung, ob die beiden Bromisobuttersäuren so constituirt sind, wie angenommen, würde eine Zersetzung mit Wasser oder kohlensauren Natron ergeben; die durch Bromwasserstoffanlagerung an Methacrylsäure erhaltene Bromisobuttersäure, ebenso die durch Jodwasserstoffanlagerung erhaltene Jodisobuttersäure, dürften beide keinen Kohlenwasserstoff geben, während die gewöhnliche Bromisobuttersäure einen solchen ergeben müsste.

von der gewöhnlichen

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CBr - COOH.$$

verschieden sein muss.

Hätte die Bromwasserstoffaddition an die Methacrylsäure die gewöhnliche Bromisobuttersäure ergeben, so wäre die Formel

$$= CH - CH < \begin{matrix} CH^3 \\ COOH \end{matrix}$$

unzulässig gewesen.

Das Resultat zwingt demnach nicht vollständig zur Annahme der Fittig'schen Formel, da die beobachtete Thatsache auch nach der von Frankland und Duppa erklärt werden kann.

Die von Fittig angegebene Formel der Methacrylsäure würde indess auch allen anderen Reaktionen entsprechen, so der ungeheuer leicht erfolgenden Anlagerung von Wasserstoff im stat. nasc., während die beiden isomeren Crotonsäuren sich ganz indifferent gegen Wasserstoff im stat. nasc. verhalten. Auch für die Zersetzung mit schmelzendem Kali, welche Kohlensäure und Propionsäure ergibt, würde sie Aufschluss geben. Ja, für die so leicht erfolgende Polymerisation würde sie eine viel natürlichere Erklärung zulassen, als die früher angenommene; nach der früheren Formel musste entweder die doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome bei der Polymerisation aufgehoben werden, oder je eine Valenz zweier neben einander gelagerter Kohlenstoffatome musste ungesättigt sein; beides ist sehr unwahrscheinlich.

Nach der neu aufgestellten Formel ist die Polymerisation eine nothwendige Folge der Constitution.

Der Name Methacrylsäure wäre dann nicht mehr am Platze, da dann die Säure nicht mehr als Derivat der Acrylsäure betrachtet werden kann.

Ein der Constitution entsprechender Name wäre wohl, abgeleitet von dem ebenfalls mit zwei freien Valenzen versehenen Aethyliden: Methyläthylidencarbonsäure.

Polymerisation der Hydrosorbinsäure.

Ein bei der Darstellung dieser, der Methacrylsäure homologen Säure, auftretendes, mit Wasserdämpfen nicht flüchtiges Oel, gab Anlass zu der Vermuthung, die Hydrosorbinsäure könnte vielleicht auch der Polymerisation fähig sein.

Wiewohl die Versuche zu keinem bestimmten Resultate führten, mögen sie doch der Vollständigkeit halber, hier erwähnt sein.

Die Hydrosorbinsäure wurde nach der von Fittig und Barringer[1] angegebenen Methode dargestellt.

Die Bildung des braunen Oeles bei der Destillation mit Wasserdämpfen war nicht zu vermeiden. Reine, bei 208° siedende Säure wurde zu den folgenden Versuchen benutzt.

Bei dem ersten Versuche wurde die Säure allein in einer zugeschmolzenen Röhre auf 220° erhitzt.

Nach dreizehnstündigem Erhitzen wurde die Röhre geöffnet und der noch flüssige Theil destillirt; bei 208° siedende, unveränderte Hydrosorbinsäure ging über.

[1] Annalen 161, 309.

Nach abermaligem Erhitzen derselben (35 Stunden lang) in einem Kolben mit Rückflusskühler, wurde die Säure wieder destillirt.

Die Destillate zeigten keinen constanten Siedepunkt: 208-210°, 210-215°, 215-230°, 230-300°.

Ein zweiter Versuch mit grösseren Mengen ergab dasselbe; constante Siedepunkte konnten nicht beobachtet werden.

Ich versuchte nun noch, die Polymerisation der Säure durch Schwefelsäure bewirken zu können.

Hydrosorbinsäure wurde mit conc. Schwefelsäure in einer zugeschmolzenen Röhre anderthalb Stunden lang erhitzt.

Bevor der Inhalt wieder destillirt wurde, entfernte ich die conc. Schwefelsäure mit Wasser.

Die erhaltenen Fraktionen waren dann folgende: 208-210°, 210-213°, 213-215° ziemlich constant; dann stieg das Thermometer plötzlich auf 230°, bei welcher Temperatur Zersetzung im Destillationskolben erfolgte.

Die bei 213-215° übergegangene Säure wurde in das Kalksalz verwandelt; trotz öfteren Umkrystallisirens war es doch nicht möglich, ein einheitliches Salz herzustellen.

Ich glaube aus diesem Resultate der Versuche entnehmen zu dürfen, dass, wie besonders der erste Versuch zeigt, die Hydrosorbinsäure einer Polymerisation nicht fähig ist und bei höherem Erhitzen zersetzt wird.

Eine weitere Thatsache, welche ebenso dafür spricht, dass die Hydrosorbinsäure keine freien Valenzen besitzt und desswegen bei ihr keine Polymerisation stattfindet, ist die, dass Wasserstoff im statu nascendi nicht im Stande ist, die Hydrosorbinsäure in die entsprechende Capronsäure überzuführen.

Constitution der Hydrosorbinsäure und der Sorbinsäure.

Kachel[1] stellte in seiner Arbeit über Hydrosorbinsäure fest, dass dieselbe bei der Schmelze mit Kalihydrat nicht allein Buttersäure liefert, wie Barringer[2] behauptete, sondern Buttersäure und Essigsäure.

Er bemerkte dabei, die Schmelze mit Kalihydrat könne nicht genügenden Einblick in die Constitution der Hydrosorbinsäure verschaffen, besonders, da die mit ihr isomeren Säuren, die Brenzterebinsäure[3] und Aethylcrotonsäure[4], bei der Schmelze auch Essigsäure und Buttersäure lieferten.

Er weist später darauf hin, dass die eigenthümliche Zersetzung des Sorbinsäuretetrabromides beim Kochen mit kohlensaurem Baryum vielleicht einigen Aufschluss geben könne.

Er glaubte, beim Kochen mit überschüssigem kohlensaurem Baryum sei Acroleïn oder eines seiner Homologen entstanden; bestimmt nachweisen konnte er es nicht.

Es war nun ganz interessant, diese Beobachtung näher zu verfolgen.

Eine von Fittig[5] in neuester Zeit aufgestellte Hypothese kam mir hierbei sehr zu statten.

Fittig hatte in Verfolgung der Untersuchung über ungesättigte Säuren bei einigen derselben folgendes beobachtet.

1 Inaugural-Dissert. Tübingen 1873.

2 Annalen 161, 316.

3 Chantard, chem. Centralblatt 1855, 863.

4 Frankland u. Duppa, Annalen 136, 8.

5 Annalen 195, 169. — Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10, 521.

Sobald bei einer ungesättigten Säure, wenn Brom, Bromwasserstoff oder ähnliches addirt wird, das Brom an ein mit der Carboxylgruppe verbundenes Kohlenstoffatom tritt, spalten sich beim Neutralisiren mit kohlensaurem Natrium oder beim Kochen mit Wasser (hier in untergeordneterem Maase) Kohlensäure und Bromnatrium ab, und man erhält einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, oder ein Substitutionsprodukt eines solchen.

Es ist dieses dieselbe Reaktion, welche von den Additionsprodukten der ungesättigten, zweibasischen Säuren zu den einbasischen führt.

So spaltet das Bromwasserstoff-[1] oder Bromadditionsprodukt der Zimmtsäure beim Neutralisiren mit kohlensaurem Natrium bei 0° Kohlensäure und Bromnatrium ab und liefert Styrol.

Die Styrolbildung geht so leicht und glatt vor sich, dass Perkin[2] diese Reaktion zur Darstellung von Homologen des Styrols benutzte.

Er stellte auf diese Weise aus Hydrobromcumenylacrylsäure : Isopropylvinylbenzol (203-204°) dar; aus Hydrobromcumenylcrotonsäure : Isopropylallylbenzol (229-230°); aus Methylparaoxyphenylacrylsäure : Paravinylanisol (201-202°), und aus Methylparaoxyphenylcrotonsäure : Anethol.

In eben solcher Weise verhält sich die Dibromhydratropasäure[3], welche Acetophenon liefert. Die Bromhydratropasäure zersetzt sich unter den gegebenen

[1] Fittig u. Binder, Annalen 195, 135 u. 143. — Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10, 518.

[2] Journal of the chem. society 1877, 2, 660.

[3] Fittig u. Wurster, Annalen 195, 153 u. 160.

Bedingungen nicht in gleicher Weise; es ist hier eben das Brom des Bromwasserstoffs nicht an das betreffende Kohlenstoffatom getreten, während bei dem Dibromadditionsprodukte ein Brom an das mit der Carboxylgruppe verbundene Kohlenstoffatom treten musste, wenn an diesem Kohlenstoffatom überhaupt eine Valenz ungesättigt war.

Die Gleichungen für die bei der Anlagerung stattfindenden Prozesse mögen zur näheren Erläuterung hier folgen :

$$C^6H^5 - C \lessgtr \begin{matrix} CH^2 \\ COOH \end{matrix} + HBr = C^6H^5 - CH < \begin{matrix} CH^2Br \\ COOH, \end{matrix}$$

während

$$C^6H^5 - C \lessgtr \begin{matrix} CH^2 \\ COOH \end{matrix} + Br_2 = C^6H^5 - CBr < \begin{matrix} CH^2Br \\ COOH \end{matrix}$$

In der Fettreihe findet die Fittig'sche Reaktion ebenfalls ihre Bestätigung bei den Säuren der Acrylsäurereihe.

Das Bromwasserstoff- und Bromadditionsprodukt der Tiglinsäure[1], welche Derivate auch aus der Angelicasäure erhalten werden, liefern schon beim Erhitzen mit Wasser, in Röhren eingeschlossen, leichter noch bei Anwendung von kohlensaurem Natrium, hier schon in der Kälte, reichliche Mengen eines Butylens resp. Brombutylens. Das Bromür dieses Butylens wurde als identisch mit dem Pseudobutylenbromür befunden.

Eine weitere Unterstützung erhält die Fittig'sche Hypothese für die Fettsäurereihe durch die Zersetzung des Bromwasserstoffadditionsproduktes der Aethylcrotonsäure[2], welches Amylen liefert.

[1] Fittig u. Pagenstecher, Annalen 195, 112.

[2] Howe, Inaugural-Dissert. Strassburg 1879.

Den Vorgang dieser Reaktion erklärte Fittig so, dass, nachdem das Natriumsalz der gebromten Säure sich gebildet, durch intramoleculare Zersetzung Bromnatrium entstehe, sodann das mit einer freien Valenz versehene Sauerstoffatom an das Kohlenstoffatom der Carboxylgruppe herantrete und dadurch dasselbe von der Kette ablöse.

Dass die Reaktion in alkalischer Lösung schon bei niedriger Temperatur vor sich geht, während sie mit Wasser erst beim Erwärmen beginnt, veranlasste Fittig[1], die Anwesenheit des Metallatomes bei dieser Reaktion für wichtig zu erklären.

Der einzige, welcher gegen diese Erklärung des chemischen Vorganges Einspruch erhob, war Perkin.

Er sucht ihn so zu erklären[2], dass er den gebromten Säuren die Tendenz zuschiebt, Bromwasserstoff abzugeben und dabei in Kohlensäure und Kohlenwasserstoff zu zerfallen.

Dass die Salzbildung von Bedeutung sei, bestreitet er, ebenso dass das Bromatom in die Carboxylgruppe hineingreife.

Für seine Ansicht führt er die Zersetzung mit Wasser an, dann auch mehrere Versuche, wonach salpetersaures Silber und essigsaures Natrium auch diese Zersetzung hervorrufen könnten.

Fittig erklärt diese Beobachtungen[3], indem er erstens Rücksicht nimmt auf die stark sauren Eigenschaften der gebromten Säuren, und zweitens annimmt, dass, wie nach den Untersuchungen von

[1] Annalen 195, 174.

[2] Journal of the chem. society 1877, 2672.

[3] Annalen 195, 179.

Pfaundler und Berthelot festgestellt ist, selbst eine schwächere Säure in Lösungen eine stärkere Säure theilweise aus ihren Salzen frei macht.

In scheinbarem Widerspruche mit der von Fittig als nöthig angenommenen Stellung des Bromatomes stehen die von Perkin[1] gegebenen Zersetzungsgleichungen zu seinen Zimmtsäurehomologen.

Fittig beseitigte diesen Widerspruch, indem er die den betreffenden Homologen der Zimmtsäure nach Perkin zukommenden Constitutionsformeln als unwahrscheinlich erwies, und andere, ihrer Darstellung und ihrem Verhalten vollständig entsprechende Formeln aufstellte.

Wie ich hier gezeigt habe, hat diese Hypothese von Fittig sowohl bei den Säuren der aromatischen Reihe, als auch bei denen der Fettsäurereihe, sich so bewährt und eine solche Bestätigung gefunden, dass man, sobald die betreffende Reaktion nicht eintritt, mit ziemlicher Sicherheit schliessen kann, dass das Bromatom die geeignete Stellung nicht hat; somit ist man dann auch berechtigt, Schlüsse auf die Constitutionsformeln der betreffenden Säuren zu machen.

Ich wandte sie desshalb auch an, um die Constitutionsformeln der Hydrosorbinsäure und Sorbinsäure zu ermitteln; entstanden Kohlenwasserstoffe, resp. Substitutionsprodukte derselben, so konnte man daraus auf die Constitution der Säure zurückschliessen; zu welchem Schlusse man jedoch durch allenfallsiges Nichtentstehen von Kohlenwasserstoffen berechtigt ist, werde ich am Ende dieser Abhandlung zeigen.

[1] Journ. of the chem. society 1877, 2, 660.

Zunächst untersuchte ich in dieser Hinsicht das Dibromadditionsprodukt der Hydrosorbinsäure, dann das Bromwasserstoff- und Tetrabromadditionsprodukt der Sorbinsäure.

Die Versuche sind alle in der Weise gemacht worden, dass, wenn bei dem Zersetzen mit Wasser irgendwie Spuren von Kohlenwasserstoffen bemerkt wurden, die Zersetzung mit kohlensaurem Natrium ebenfalls vorgenommen wurde.

Bromadditionsprodukt der Hydrosorbinsäuse und dessen Zersetzung.

Die Dibromhydrosorbinsäure wurde schon von Fittig und Barringer[1] dargestellt, und zwar so, dass sie, unter Abkühlung mittelst einer Kältemischung, Brom nach und nach zu Hydrosorbinsäure hinzugaben.

Ich zog es vor, die Hydrosorbinsäure in Schwefelkohlenstoff zu lösen und das in wenig Schwefelkohlenstoff gelöste Brom unter Abkühlung nach und nach zutropfen zu lassen.

Die Lösung brachte ich dann in eine flache Schale, um den Schwefelkohlenstoff rascher verdunsten zu lassen.

Es hinterblieb eine zähe, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche weder beim Abkühlen auf — 22°, noch beim Stehen über Schwefelsäure und Aetzkali fest ward.

Eine zum Analysiren genommene Probe wurde langsam auf 50° erwärmt, um den etwa noch anhaftenden Schwefelkohlenstoff zu entfernen. Bei dieser

[1] Annalen 161, 314.

Temperatur trat starke Bromwasserstoffentwicklung auf[1]; es musste desswegen die Substanz, so, wie sie nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs erhalten wurde, zur Analyse verwandt werden.

Angewandte Substanz						= 0,2465
Nach 12stündigem	Stehen	im	Exiccator			= 0,231
» 18	»		»	»	»	= 0,2295
» 24	»		»	»	»	= 0,2245

0,2245 gr. Subst. ergaben : 0,2924 gr. Ag Br.
= 0,1244 Brom = 55,4 %.

Das Dibromid der Hydrosorbinsäure verlangt 58,39 %[2].

Die Flüssigkeit bestand also noch zum grössten Theile aus unzersetztem Dibromadditionsprodukte; es wurde wegen seiner leichten Zersetzbarkeit von einer weiteren Reinigung abgesehen, und die zähe Masse der Zersetzung mit Wasser unterworfen.

5 gr. der gebromten Säure wurden mit der entsprechenden Menge Wasser in einer Röhre auf 100° erhitzt; das Oel zersetzte sich merkwürdigerweise sehr langsam; nach 42stündigem Erhitzen wurde die Röhre geöffnet; nur ein geringer Druck war bemerkbar; brennbares Gas hatte sich nicht gebildet.

Ebenso erging es mit einer zweiten Zersetzung, welche in einem Kolben mit Rückflusskühler vorgenommen wurde; an dem Kühler war ein mit Brom gefüllter, Liebig'scher Kaliapparat angebracht; keine

[1] Schon unter dem Exsiccator wurde zeitweises Ausstossen von Bromwasserstoffwolken beobachtet.

[2] Jedenfalls ist das Bromadditionsprodukt der Hydrosorbinsäure verschieden von dem isomeren Bromwasserstoffadditionsprodukte der Sorbinsäure; letztere besitzt, wie Stahl gezeigt hat (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 9, 120), ein ausserordentliches Krystallisationsvermögen.

Spur von Kohlenwasserstoff war von dem Brom aufgenommen worden[1].

Die Zersetzungsprodukte beider Versuche lieferten mit Wasserdämpfen übergehende Säure; in ihr Calciumsalz verwandelt und aus demselben durch Salzsäure wieder abgeschieden, konnte die Anwesenheit von zwei Säuren, einer festen und einer öligen Säure, constatirt werden.

Die feste Säure erwies sich als Sorbinsäure (Schmelzpunkt 134°); das Oel ist wahrscheinlich Monobromhydrosorbinsäure; leider war die erhaltene Menge zu gering, um sie untersuchen zu können.

Barringer[2] erhielt bei der Zersetzung des Dibromides der Hydrosorbinsäure mit alkoholischem Kali dasselbe Resultat.

Die mit den Wasserdämpfen nicht flüchtige Säure der obigen Zersetzungen wurde mit Aether ausgezogen und in ihr Calciumsalz verwandelt; dasselbe konnte aus der wässerigen Lösung in Blättchen gut krystallisirt erhalten werden; nach zweimaligem Umkrystallisiren ergab das lufttrockene Salz folgende Analysenresultate:

0,2540 gr. = angew. Substanz,
getrocknet bei 100° = 0,2332 gr.
gef. $CaSo^4$ = 0,1066 = 0,0313 gr. Ca.
= 13,42 % Ca.

Oxyhydrosorbinsaures Calcium:

$= (C^6 H^8 (OH) O^2)^2 Ca$

verlangt 13,42 %.

[1] Das Bromwasserstoffanlagerungsprodukt der Hydrosorbinsäure zeigt ebenfalls keine Kohlenwasserstoffbildung (Landsberg, Inaugural-Dissert. Strassburg 1879).

[2] Annalen 161, 315.

Die Wasserbestimmung ergab: 8,18 %.

Auf 1 1/2 Molecüle Krystallwasser für obiges Salz berechnet, sollte man 8,30 % erhalten.

Das Calciumsalz war demnach das Salz der Oxyhydrosorbinsäure.

Ein Kohlenwasserstoff war bei beiden Versuchen, wie oben gezeigt, nicht entstanden; nur Sorbinsäure, wahrscheinlich Monobromhydrosorbinsäure, und ein kleine Menge Oxysäure hatten sich gebildet.

Ehe ich zu weiteren theoretischen Schlüssen aus diesem Ergebnisse schreite, möchte ich noch vorher die Zersetzungen der Sorbinsäureadditionsprodukten anführen.

Bromwasserstoffanlagerung an Sorbinsäure und Zersetzung des Produktes.

Die Bromwasserstoffanlagerung wurde in der von Fittig und Stahl[1] angegebenen Weise vorgenommen.

Die aus Schwefelkohlenstoff krystallisirte Säure, Schmelzpunkt 68°, wurde für die folgenden Versuche angewandt.

Versuch I.

5 gr. Substanz wurden mit 25 gr. Wasser 30 Stunden lang in Röhren auf 100° erhitzt, bis alles zersetzt war. Beim Erkalten schieden sich lange Krystallnadeln aus; das beim Oeffnen der Röhre unter geringem Drucke entweichende Gas war nicht brennbar. Die von dem anderen Röhreninhalte getrennten Krystalle wurden aus heissem Wasser umkrystallisirt und ihr Schmelzpunkt bei 134° gefunden (134,5° Schmelzp. der Sorbinsäure).

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 9, 120.

Das Filtrat des Röhreninhaltes wurde mit Wasserdämpfen destillirt; nur geringe Mengen von Oeltropfen gingenüber; das saure Destillat wurde mit kohlensaurem Natrium neutralisirt und eingedampft. Salzsäure schied daraus eine feste Säure ab, deren Schmelzpunkt abermals mit dem der Sorbinsäure übereinstimmte.

Der mit Aether ausgezogene Destillationsrückstand lieferte nach dem Verdunsten des Aethers eine Säure als braunes Oel; die Untersuchung desselben werde ich bei dem letzten Versuche näher erwähnen.

Die Resultate dieses Versuches lassen sich dahin zusammenfassen:

Kohlenwasserstoff hatte sich nicht gebildet; dagegen war Sorbinsäure in ziemlicher Menge zurückgebildet und eine Oxysäure erhalten worden, wie die spätere Untersuchung der mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Säure zeigt.

Versuch II.

In der Kälte wurden ein Molecül des Additionsproduktes, und zwei Molecüle kohlensaures Natrium in einem Kolben mit Rückflusskühler zusammengebracht.

Die Menge kohlensaures Natrium wurde so berechnet, dass zwei Bromatomen zwei Natriumatome entsprachen, und ein Natriumatom vorhanden war, um das Salz der Säure bilden zu können; ein halbes Molecül kohlensaures Natrium wurde noch hinzugegeben, um die Lösung alkalisch zu machen.

So wurden 7 gr. Substanz und 5,63 gr. kohlensaures Natrium mit 50 gr. Wasser in der Kälte der gegenseitigen Einwirkung überlassen.

Die Lösung trübte sich, und ein weisses Pulver (Natriumsalz) schied sich ab.

Als nach eintägigem Stehen eine Aenderung nicht zu bemerken war, wurde im Wasserbade allmählich erwärmt; bei 60° begann eine schwache Gasentwicklung; um etwaig gebildeten Kohlenwasserstoff zurückzuhalten, wurde, wie bei der Zersetzung der Dibromhydrosorbinsäure, Brom vorgelegt.

Die Temperatur, allmälig auf 100° gesteigert, wurde so lange auf derselben gehalten, bis keine Gasentwicklung mehr beobachtet werden konnte.

Um im Brom absorbirtes Gas nachzuweisen, wurde dasselbe mit Kalihydrat entfärbt und dann mit Wasserdämpfen destillirt; es gingen solch' minimale Mengen eines Oeles über, dass es einer Untersuchung nicht unterzogen werden konnte.

Die in dem Destillationsgefässe zurückgebliebene Masse wurde, noch alkalisch, mit Wasserdämpfen destillirt; Spuren eines weissen, festen Körpers gingen über, welcher wahrscheinlich mit dem in Brom aufgefangenen Gase in Beziehung zu bringen ist.

Der Destillationsrückstand wurde mit Salzsäure angesäuert; die mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säure wurde mit Aether ausgeschüttelt und später mit denselben Auszügen der anderen Versuche weiter verarbeitet.

Nach den bei diesem Versuche gemachten Beobachtungen war die Bildung eines Kohlenwasserstoffes nicht ganz ausgeschlossen; um die Natur des in Brom aufgefangenen Körpers zu untersuchen, war die hier gewonnene Menge zu gering; es wurde desswegen ein weiterer Versuch mit grösseren Mengen angestellt.

Versuch III.

20 gr. des Additionsproduktes wurden mit der berechneten Menge = 16 gr. kohlensaurem Natrium und 150 gr. Wasser zusammengebracht.

Sogleich beim Eintragen des kohlensauren Natriums trat Trübung ein, welche beim Erwärmen auf 60° immer mehr zunahm.

Die Operation nahm dann ihren Verlauf, wie bei dem vorigen Versuche.

Nach beendigter Gasentwicklung wurde das Brom aus dem Liebig'schen Apparate entfernt und mit Kalilauge entfärbt; es schied sich ein weisses, schweres Oel ab, aber in so geringer Menge, dass es nur als ein Produkt secundärer Zersetzungen betrachtet werden konnte.

Mit den Zersetzungsrückständen wurde ebenso verfahren, wie bei den vorhergehenden Versuchen.

Die Destillation der noch alkalischen Flüssigkeit ergab nur geringe Mengen Oel.

Der mit Salzsäure angesäuerte Destillationsrückstand lieferte, wie oben, Sorbinsäure.

Die entstandene Oxysäure wurde zu den anderen gegeben und mit diesen verarbeitet.

Die beiden Versuche mit kohlensaurem Natrium ergeben, wie gezeigt, nur negirende Antworten betreffs der Entstehung eines Kohlenwasserstoffes, wenigstens in der der angewandten Substanz entsprechenden Menge.

Es blieb nun nur noch ein Versuch der Zersetzung mit kohlensaurem Natrium in zugeschmolzener Röhre übrig.

Versuch IV.

Je 12 gr. Substanz, 10 gr. $Na^2 CO^3$ wurden mit 50 gr. Wasser in zwei Röhren eingeschlossen; das Natriumsalz schied sich als schwammige, dicke Masse ab; die durch Bildung des Natriumsalzes entstehende Kohlensäureentwickelung wurde abgewartet[1]; erst nach Beendigung derselben wurden die Röhren zugeschmolzen und dann in einem Wasserbade auf 100° erwärmt. Beide Röhren dieses Versuches explodirten leider, wesshalb eine neue Zersetzung mit kleineren Mengen vorgenommen wurde.

Versuch V.

Je 6 gr. Substanz und 5 gr. kohlensaures Natrium und 30 gr. Wasser wurden in Röhren nach eben angegebener Weise eingeschlossen.

Die Röhren wurden nun so lange auf 100° erhitzt, bis sich beim Erkalten kein Natriumsalz mehr ausschied.

Ein Oel hatte sich nicht in den Röhren abgeschieden.

Die vorher abgekühlten Röhren wurden vorsichtig geöffnet, und die Gase in Brom geleitet; beim Oeffnen zeigte sich ein ziemlich starker Druck.

Das Brom, durch welches die Gase beider Röhren gegangen waren, wurde mit Kalilauge entfärbt; weder hierbei, noch bei der Destillation mit Wasserdämpfen, war es möglich, irgend ein Oel zu constatiren.

[1] Dass hierbei ein Kohlenwasserstoff entweichen würde, war nicht zu befürchten, da, wie ich oben gezeigt habe, die Reaktion erst bei 60° beginnt.

Beide Röhreninhalte wurden nun mit Salzsäure angesäuert und mit Wasserdämpfen destillirt. Die übergegangene Säure war Sorbinsäure.

Die im Kolben zurückgebliebene Flüssigkeit wurde mit Aether ausgezogen; nach Verdunsten desselben blieb, wie bei den vorigen Versuchen, eine braune zähe Masse zurück.

Dieselbe wurde mit den anderen der vorigen Versuche in das Bariumsalz verwandelt, welches, auf dem Wasserbade eingedampft, als Syrup zurückblieb.

Trotz oftmaligen Reinigens mit Thierkohle und längeren Stehens im Exsiccator, war es doch nicht zum krystalliren zu bringen.

Es wurde desshalb das Bariumsalz mit schwefelsaurem Zink in das Zinksalz umgewandelt; schwefelsaures Zink wurde so lange tropfenweise hinzugesetzt, bis keine Fällung mehr von schwefelsaurem Barium entstand.

Das von letzterem abfiltrirte, in Lösung befindliche Zinksalz wurde auf dem Wasserbade eingedampft, wobei es ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigte; es schied in der Wärme ein weisses Pulver ab, welches sich in der Kälte wieder löste.

Da das erhaltene Zinksalz ebenfalls nicht krystallisirte, wurde es in Alkohol gelöst und letzterer langsam verdunstet.

Das Zinksalz blieb als eine amorphe Masse zurück und wurde so, bei 50-60° getrocknet, analysirt.

0,1698 gr. bei 50-60° getrockneter Substanz ergaben
0,0414 gr. ZnO = 0,0332 Zu.
Zn gef. = 19,55 %
für Oxyhydrosorbins. Zink = 20,12 %.

Die Analyse gibt, wenn auch nur einigermassen, die Berechtigung, die bei den verschiedenen Versuchen gebildete Säure als die Oxysäure der Hydrosorbinsäure zu betrachten.

Die Oxysäure selbst näher zu untersuchen, war wegen der kleinen Menge und ihrer unhandlichen Eigenschaften nicht möglich.

Tetrabromid der Sorbinsäure und Zersetzung desselben.

Zur Darstellung des Tetrabromides wandte ich das von Kachel[1] angegebene Verfahren an.

Ich erhielt hierbei nahezu quantitative Ausbeute an reinem Tetrabromid.

Das aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirte, reine Material vom Schmelzpunkt 183° wurde zu den Versuchen angewandt.

Versuch I.

5 gr. Tetrabromid wurden mit der entsprechenden Menge Wasser in einer Röhre auf 100° erhitzt.

Nach längerem Erhitzen konnte keine Veränderung des Röhreninhaltes bemerkt werden; Oel hatte sich auch nicht gebildet.

Der von der Flüssigkeit abfiltrirte feste Körper (5 gr.) hatte den Schmelzpunkt des Tetrabromides = 181-182° gef.

Es ist hierdurch definitiv bewiesen, dass das Tetrabromadditionsprodukt durch Erhitzen mit Wasser keine Zersetzung erleidet.

[1] Inaugural-Dissert. Tübingen 1873.

Versuch II.

10 gr. Tetrabromid wurden mit 7,38 gr. kohlensaurem Natrium (1 Mol. Tetrabromid mit 3 Molecülen kohlensaurem Natrium) und 100 gr. Wasser mehrere Tage sich selbst überlassen; hierbei war eine besondere Reaktion nicht zu bemerken; es wurde hierauf der Kolben mit einem Rückflusskühler verbunden und erwärmt; an den Kühler war ein mit Brom gefüllter Liebig'scher Kaliapparat angepasst.

Die Temperatur wurde nach und nach, wie bei den früheren Versuchen, auf 100° gebracht und so lange auf derselben gehalten, bis keine Gasentwicklung mehr stattfand.

Bei der Destillation des durch Kalilauge entfärbten Broms mit Wasserdämpfen gingen nur Spuren von Oel über.

Der mit Salzsäure angesäuerte und mit Wasserdämpfen destillirte Destillationsrückstand ergab eine Säure, deren Calciumsalz im nächsten Versuche näher charakterisirt werden soll.

Ebenso wurde das Calciumsalz der mit Aether aus dem Destillationsrückstande ausgeschüttelten Säure mit dem des nächsten Versuches bearbeitet.

Eine der Menge der angewandten Substanz entsprechende Kohlenwasserstoffbildung hatte also nicht stattgefunden; das in Brom aufgefangene Gas ist auch hier wohl nur ein Produkt secundärer Zersetzungen.

Versuch III.

20 gr. Tetrabromid wurden mit 14,76 gr. kohlensaurem Natrium und 100 gr. Wasser erst so lange stehen gelassen, bis die durch die Bildung des Na-

triumsalzes entstehende Kohlensäureentwicklung beendigt war und dann in zwei Röhren auf 100° erhitzt.

In beiden Röhren hatte sich auf dem Boden ein schwarzes Oel abgesetzt; beim Oeffnen der Röhre zeigte sich ein starker Druck von Kohlensäure.

Der Inhalt der beiden Röhren wurde, noch alkalisch, mit Wasserdämpfen destillirt; dabei ging ein gelbes Oel über, welches in Wasser untersank; mit Chlorcalcium getroknet, erstarrte es nicht, selbst nicht in einer Kältemischung von — 20°.

Nach und nach zersetzte sich das Oel am Lichte und wurde dunkelbraun. Wegen der geringen Menge wurde von einer weiteren Untersuchung abstrahirt.

Der mit Schwefelsäure angesäuerte Destillationsrückstand wurde der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen; die übergegangene Säure wurde mit den bei derselben Operation erhaltenen der vorigen Versuche in ihr Calciumsalz verwandelt; aus diesem abgeschieden, stimmte sie in ihrem Verhalten mit dem der Sorbinsäure überein.

Die mit Aether aus dem Destillationsrückstande ausgeschüttelte Säure konnte nicht isolirt werden; weder ihr Kalksalz, noch ihr Kupfersalz waren der Art, dass man sie näher hätte untersuchen können.

Die aus dem Kupfersalze mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure zersetzte sich schon im Exsiccator unter Bromwasserstoffentwicklung.

Aus allen diesen Versuchen, die im Allgemeinen wenig glatt verlaufende Zersetzungen anzeigten, kann man ohne Zweifel den Schluss ziehen, dass die Bromwasserstoff- und Bromadditionsprodukte der Sorbinsäure, ebenso das Bromadditionsprodukt der Hydrosorbinsäure

bei diesen Reaktionen keine gebromten Kohlenwasserstoffe geben; dagegen hatte Rückbildung von Sorbinsäure stattgefunden, theilweise hatte sich auch Oxysäure gebildet.

Theoretische Schlussfolgerungen aus den Resultaten der vorhergehenden Versuche.

Nachdem Kachel festgestellt hatte, dass Hydrosorbinsäure bei der Schmelze mit Kalihydrat Essigsäure und Buttersäure gibt, dann auch der von Fittig vermuthete Uebergang in normale Capronsäure von Fittig und Landsberg[1] bewiesen worden ist, blieben für die Hydrosorbinsäure noch zwei Constitutionformeln als mögliche übrig:

1) $CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH = CH - COOH.$
2) $CH^3 - CH = CH - CH - CH - COOH.$

Freie Valenzen wird man bei der Hydrosorbinsäure nicht annehmen dürfen, da sie weder, wie ich oben gezeigt habe, einer Polymerisation fähig, noch eine direkte Wasserstoffanlagerung an sie möglich ist.

Wenn nun der Hydrosorbinsäure die Formel 1 zukommen würde, müsste ihr Dibromadditionsprodukt, um der Fittig'schen Hypothese zu genügen, Bromwasserstoff und Kohlensäure abspalten und einen gebromten Kohlenwasserstoff bilden.

Da ich aber gezeigt, dass dieses nicht der Fall ist, so ist man gezwungen, die Constitutionsformel 2 als die für die Hydrosorbinsäure einzig richtige anzunehmen; diese Formel würde auch allen anderen Reaktionen der Säure entsprechen.

[1] Landsberg, Inaugural-Dissert. Strassburg 1879

Für die Sorbinsäure bleiben dann noch folgende Möglichkeiten :

1) $CH^3 - CH = CH - CH = CH - COOH.$

2) $= CH - CH = CH - CH^2 - CH^2 - COOH.$

3) $CH^3 - CH = CH - \underset{\|}{C} - CH^2 - COOH.$

4) $CH^3 - CH = CH - CH^2 - \underset{\|}{C} - COOH.$

5) $CH^3 - C \equiv C - CH^2 - CH^2 - COOH.$

Die Formel :

$$CH^3 - CH^2 - CH^2 - C \equiv C - COOH$$

mit, oder ohne freie Valenzen ist durch die angenommene Constitution der Hydrosorbinsäure von vornherein ausgeschlossen.

Die erste Formel ist wohl nicht annehmbar, da in der Sorbinsäure entschieden zwei verschieden ungesättigte Paare von Valenzen vorhanden sind; denn nur zwei Valenzen sind einer direkten Sättigung durch Wasserstoff fähig, während die beiden anderen eine solche nicht zulassen.

Man ist dadurch wohl berechtigt anzunehmen, dass entweder 2 freie Valenzen vorhanden und zwei Valenzen durch gegenseitige doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome der direkten Addition von Wasserstoff entzogen sind (Formeln 2, 3, 4), oder, dass eine dreifache Bindung von zwei Kohlenstoffatomen vorhanden ist (Formel 5).

Als discutirbare Formeln der Sorbinsäure bleiben somit nur noch die Formeln 2, 3, 4 und 5.

Formel 4 muss ausgeschlossen werden, da wenn der Sorbinsäure diese Constitution zukäme, ihr Bromwasserstoff und Bromadditionsprodukt bei der Zer-

setzung mit kohlensaurem Natrium einen gebromten Kohlenwasserstoff hätten ergeben müssen.

Bei beiden ist, wie ich oben gezeigt habe, dieses nicht der Fall gewesen; die Constitutionsformel

$$CH^3 - CH = CH - CH^2 - \underset{\|}{C} - COOH$$

hat somit ihre Berechtigung verloren.

Es restiren nur noch die Formeln 2, 3 und 5, als mögliche Constitutionsformeln.

Jede derselben gestattet eine Erklärung der Bildung von Essigsäure und Buttersäure aus der durch Wasserstoffaddition entstehenden Hydrosorbinsäure.

Es würde auch jede der Fittig'schen Hypothese Genüge leisten.

Die Rückbildung der Sorbinsäure aus ihrem Bromwasserstoff- und Bromadditionsprodukte, ja sogar aus dem Bromadditionsprodukte der Hydrosorbinsäure, macht es jedoch wahrscheinlich, dass sie keine freie, ungesättigte Valenzen besitzt, und ihr desswegen die Formel 5 zukommt :

$$CH^3 - C \equiv C - CH^2 - CH^2 - COOH.$$